

BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 复合光催化剂的 制备及其光催化性能研究

王艳*, 王换换, 刘慧, 马文萱, 王国永
(太原科技大学化学工程与技术学院, 山西太原 030024)

摘要:以 BiCl₃ 为原料, 通过调控 Na₂CO₃ 用量制备不同的光催化剂, 并利用 XRD、FT-IR、UV-DRS、XPS、PL 等表征手段对其进行表征。结果表明, 利用水解法成功合成了 BiOCl、Bi₂O₂CO₃ 和 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 光催化剂, 三者均为宽带隙半导体, 在可见光下对有色染料有去除效果, 主要归功于敏化作用。得益于催化和敏化的联合作用, 这些催化剂在全光作用下呈现出较高的去除率, 其中 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 催化剂性能最佳。同时, 还对其光敏化和光催化的机理进行了研究。

关键词:光催化; BiOCl; BiOCl/Bi₂O₂CO₃; Bi₂O₂CO₃; 异质结; 水解法

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)06-0125-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.022

Preparation of BiOCl/Bi₂O₂CO₃ composite photocatalyst and study on its photocatalytic performance

WANG Yan*, WANG Huan-huan, LIU Hui, MA Wen-xuan, WANG Guo-yong
(School of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Using BiCl₃ as raw material, a series of photocatalysts are prepared through adjusting the amount of Na₂CO₃, and characterized by means of XRD, FT-IR, UV-DRS, XPS, PL, etc. The results show that BiOCl, Bi₂O₂CO₃ and BiOCl/Bi₂O₂CO₃ photocatalysts are successfully synthesized via hydrolysis method, which all belongs to wide-band gap semiconductor, having removal effect on colored dyes under visible light, mainly due to the sensitization effect. Thanks to the combination effect of catalysis and sensitization, these catalysts show high removal rate under full light action. Among which, BiOCl/Bi₂O₂CO₃ has the best performance. Moreover, the mechanism of photosensitization and photocatalysis of BiOCl/Bi₂O₂CO₃ is studied.

Key words: photocatalysis; BiOCl; BiOCl/Bi₂O₂CO₃; Bi₂O₂CO₃; heterojunction; hydrolysis method

随着工业化的快速发展, 环境问题日渐严重^[1], 排入污水中的有机污染物已成为近年来难以治理的环境难题之一^[2]。研究表明, 半导体光催化技术可以利用太阳能来分解有毒有害的有机物变成 CO₂ 和 H₂O, 其作为一种绿色的能源转化和环境净化方法在处理污水方面备受关注^[3]。

近年来, 铋基光催化剂因其独特的电子结构和光学特性受到科研工作者的青睐, 如 BiOCl^[4]、Bi₂O₂CO₃^[5]、BiOI^[6]、Bi₂WO₆^[7], 在这些光催化剂中, BiOCl 作为一种新型光催化剂, 由于其具有 Aurivilius 层状结构、电子性能和较高的稳定性受到研究人员的广泛关注。然而, BiOCl 带隙较宽, 只能通过紫外光照射激活, 其电荷的复合率也较高, 为了改善这种情况, 人们提出了许多改性方法, 主要有元素掺杂^[8]、表面修饰^[9]、形貌调控^[10]、晶面调控^[11]和构建异质结构^[12,17]等。目前, 已经有许多 BiOCl

基异质结复合材料被报道, 如 BiOCl/Bi₂O₃^[13]、g-C₃N₄/BiOCl^[8]、BiOCl/Bi₂S₃^[14-15]、BiOCl/TiO₂^[16]、BiOCl/BiOBr^[17]等, 因此, 构建合适的异质结构是提高光催化活性的有效方法。

Bi₂O₂CO₃ 具有和 BiOCl 相似的层状结构, 由带正电荷的 [Bi₂O₂]²⁺ 层和带负电的 CO₃²⁻ 层沿着 C 轴方向交替堆叠而成^[18], 因此非常有利于与 BiOCl 形成异质结。Xie 等^[19]通过室温固相方法制备了具有增强可见光响应活性的 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 异质结光催化剂。其中, 60% BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 异质结在可见光和紫外-可见光下对带正电的罗丹明 B (RhB) 的降解表现出非凡的光催化活性, 并解释了自光敏化光催化机理。Zhang 等^[20]以 Bi(NO₃)₂·5H₂O、HCl 为原料, NaOH 为沉淀剂, 制备了 BiOCl、BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 和 Bi₂O₂CO₃, 三者模拟太阳光照射下对带负电的甲基橙 (MO) 的降解均表现出良好的光催

收稿日期: 2024-08-21; 修回日期: 2025-04-02

基金项目: 山西省科技合作交流专项项目 (202204041101029); 山西省基础研究计划 (自由探索类) 项目 (20210302123214)

作者简介: 王艳 (1979-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为光催化水处理, 通讯联系人, kdwyang@126.com。

化活性,并解释了 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 光催化机理。制备催化剂的原料、反应条件、制备方法等都是影响其性能和晶型的关键因素。因此,笔者选取 BiCl₃ 为原料、Na₂CO₃ 为沉淀剂的水解法制备 BiOCl、Bi₂O₂CO₃ 和 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 催化剂,考察三者对 RhB、MO 不同种类染料的光催化活性,并揭示了 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 的光催化、敏化机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化铋(BiCl₃),国药集团化学试剂有限公司生产;盐酸(HCl)、无水乙醇(C₂H₆O),天津市化学试剂三厂生产;无水碳酸钠(Na₂CO₃)、苯酚(C₆H₅OH)、甲基橙(C₁₄H₁₄N₃SO₃Na),广州化学试剂厂生产;罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃),天津市大茂化学试剂厂生产;去离子水(H₂O),实验室自制。

1.2 催化剂的制备

称取 1.571 g 的 BiCl₃ 溶解于 30 mL HCl 溶液中,室温下磁力搅拌至 BiCl₃ 完全溶解,得到透明溶液 A。然后,搅拌状态下滴入一定用量的 1 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液,滴定过程不断有气泡冒出,并出现白色沉淀,当 pH 达到 8 时,停止滴定,继续搅拌 10 min,抽滤之后得到的白色沉淀为 BiOCl,80℃ 下干燥 5 h 后研磨,即可得 BiOCl。

同上,当滴加 Na₂CO₃ 溶液使 pH 达到 9、10 时,得到的样品分别为 BiOCl/Bi₂O₂CO₃、Bi₂O₂CO₃ 光催化剂。

1.3 光催化性能测试

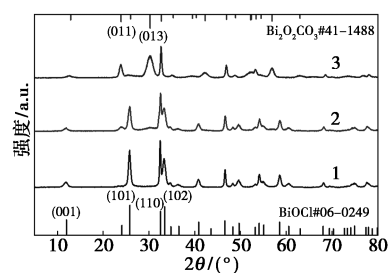
将 0.02 g(MO 和苯酚的催化剂质量为 0.1 g)的催化剂分散在 20 mg/L 100 mL 的 RhB(MO、苯酚)溶液中,在黑暗条件下,将溶液搅拌 5 min(MO 和苯酚搅拌 60 min)后,再打开 300 W 氙灯进行反应,并通过鼓风机向溶液鼓气,确保催化剂在溶液中混合均匀。同时提供反应所需要的氧气,每隔 1 min(MO 和苯酚每隔 10 min)取出 4 mL 的悬浮液,离心、收集上清液,用紫外-可见分光光度计在最大吸收波长(MO 464 nm、RhB 554 nm、苯酚 269 nm)下进行定量分析。

2 结果与讨论

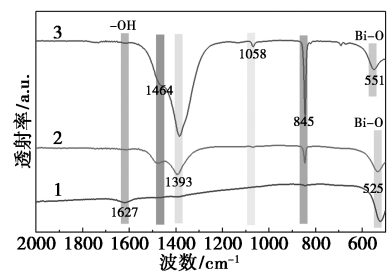
2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 与 FT-IR 分析

利用 XRD、FT-IR 对制备样品的物相结构进行表征,结果如图 1 所示。



(a) XRD



(b) FT-IR

1—BiOCl; 2—BiOCl/Bi₂O₂CO₃; 3—Bi₂O₂CO₃

图 1 样品的 XRD 及 FT-IR 谱图

从图 1(a)中可以看出,对于纯 BiOCl(pH=8),所有特征峰与四方晶系 BiOCl[JCPDS No.06-0249]对应良好且无杂峰^[21],说明制备的 BiOCl 纯度较高,窄而尖的峰表明合成的 BiOCl 产物具有较高的结晶度。当体系溶液 pH 达到 9 时,BiOCl 在(001)、(101)、(110)、(102)处的峰强度逐渐减弱,同时,在 2θ 为 23.90、30.25° 处出现归属于 Bi₂O₂CO₃ 的(011)、(013)晶面的衍射峰,表明 BiOCl 和 Bi₂O₂CO₃ 共存,即 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 复合异质结半导体成功形成。当 Na₂CO₃ 用量增加至 pH=10 时,衍射峰可以很好地与四方相 Bi₂O₂CO₃[JCPDS No.41-1488]相对应^[22],说明制备出了 Bi₂O₂CO₃。

从图 1(b)中可以看出,BiOCl 样品在 525 cm⁻¹ 处的峰与 Bi—O 基团的伸缩振动有关^[23],1 627 cm⁻¹ 处的峰归因于 O—H 的弯曲振动,这是固体表面吸附的水引起的^[24];Bi₂O₂CO₃ 和 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 样品在 845、1 058 cm⁻¹ 处出现的峰分别来源于 CO₃²⁻ 的面外弯曲震动、对称伸缩模式,1 393 cm⁻¹ 和 1 464 cm⁻¹ 处出现的 2 个峰则归属于 CO₃²⁻ 的不对称振动模式^[25],Bi—O 键的伸缩振动吸收峰从 525 cm⁻¹ 向 551 cm⁻¹ 移动,与 Bi₂O₂CO₃ 中 Bi—O—Bi 基团的拉伸模式相关。这些特征峰的出现表明成功合成了 BiOCl、Bi₂O₂CO₃ 和 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 异质复合体与 XRD 表征结果相一致。

2.1.2 XPS 分析

对 BiOCl 和 BiOCl/Bi₂O₂CO₃、Bi₂O₂CO₃ 样品进

行 XPS 测试以检测样品的表面成分和化学状态, 结果如图 2 所示。

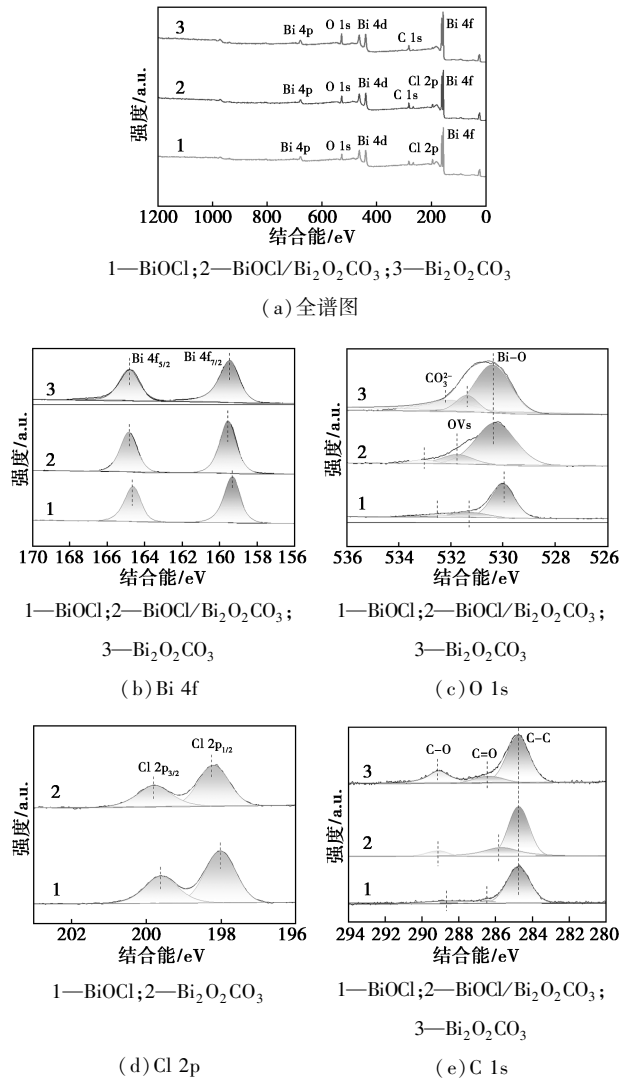


图 2 BiOCl、BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 和 Bi₂O₂CO₃ 的 XPS 光谱

从图 2(a) 中可以看出, 样品中存在 Bi、O、Cl 和 C 元素(284.8 eV 附近的峰信号可归因于用于校准的仪器中的 C 信号峰, BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 和 Bi₂O₂CO₃ 的峰是由于 Bi₂O₂CO₃ 中有碳酸根离子)。从图 2(b) 中可以看出, 对于 BiOCl, 位于 158.92 eV 和 164.22 eV 处的 2 个强峰分别归属于 Bi³⁺ 的 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2}, 表明 BiOCl 中 Bi³⁺ 的特征^[26], 与 BiOCl 相比, BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 和 Bi₂O₂CO₃ 中 Bi 4f 的结合能出现了向高结合能方向移动的趋势, 这种变化说明 BiOCl 中的 Bi—O 键在逐渐转化为 Bi₂O₂CO₃ 的 Bi—O 键。从图 2(c) 中可以看出, BiOCl 位于 529.88, 531.88 eV 和 533.08 eV 的峰分别对应于 [Bi₂O₂]²⁺ 的 Bi—O 键、氧空位(OVs)和表面上吸附

的水的 O—H。从图 2(d) 中可以看出, 在 Cl 2p 的高分辨 XPS 光谱中显示出 2 个主峰, 结合能分别为 197.62 eV 和 199.22 eV, 这 2 个峰分别归因于 Cl⁻ 的 Cl 2p_{3/2} 和 Cl 2p_{1/2}^[27]。从图 2(e) 中可以看出, 位于 286 eV 和 289 eV 处的 2 个典型峰分别归因于 CO₃²⁻ 中的 C=O 和 C—O 键。

2.1.3 光学性能分析

利用紫外-可见漫反射仪分析了样品 BiOCl、BiOCl/Bi₂O₂CO₃、Bi₂O₂CO₃ 的光吸收性能, 结果如图 3 所示。

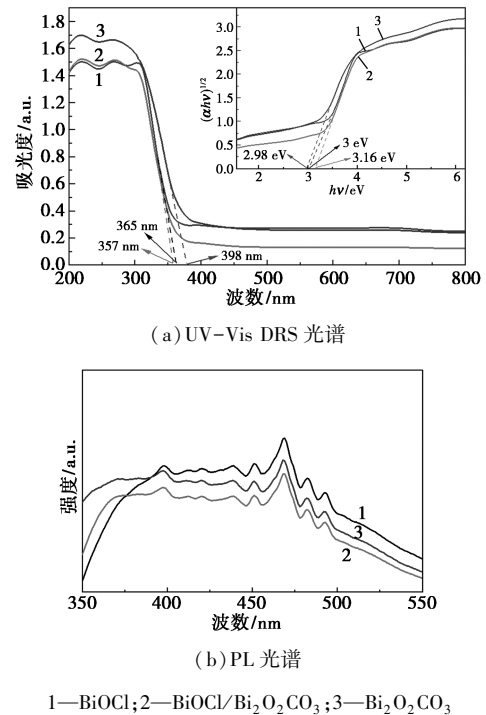


图 3 Bi₂O₂CO₃、BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 和 BiOCl 的 UV-Vis DRS 和 PL 光谱

从图 3(a) 中可以看出, BiOCl 的吸收边缘在 365 nm, Bi₂O₂CO₃ 的吸收边缘在 398 nm, 吸收边缘均小于 400 nm, 两者的主要吸收范围均在紫外光区域, 而且在可见光区域没有明显的吸光度。而且两者复合后, BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 复合材料的吸收边相比两者呈现出一定的蓝移。

半导体材料的带隙能量与其光吸收和光催化性能密切相关。可以通过以下方程进行计算:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

其中: α 为吸光系数; $h\nu$ 为吸收光的能量; E_g 为半导体的禁带宽度; n 取决于半导体的光学跃迁类型, BiOCl 和 Bi₂O₂CO₃ 都属于间接跃迁($n=4$)。

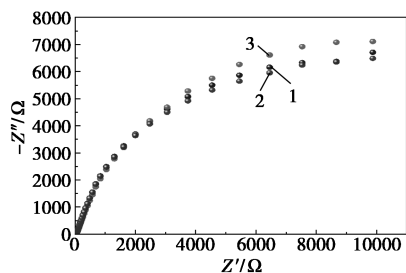
以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 为纵坐标、 $h\nu$ 为横坐标作图, 如图 3(a) 中的内插图所示, 可得出 BiOCl、BiOCl/

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的带隙能分别为 3、3.16 eV 和 2.98 eV。

通过稳态荧光光谱 (PL) 分析样品 BiOCl 、 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的光生载流子的迁移、分离与重组情况。荧光强度代表着载流子的分离率,通常来说,荧光强度越低,载流子分离率越高,半导体的光催化活性也就越好。从图 3(b) 中可以看出,3 种样品中复合材料 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的光致发光发射强度最低,PL 强度的降低和两组分的协同作用有关,抑制了电子-空穴对的复合,增强了载流子的分离,继而显著提高复合材料 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的光催化活性。

2.1.4 电化学性能测试

利用阻抗测试 (EIS) 表征光生电子和空穴的分离效率以及界面电荷转移能力,结果如图 4 所示。



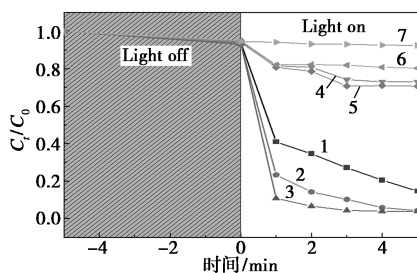
1— BiOCl ; 2— $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; 3— $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

图 4 BiOCl 、 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 EIS 测试图

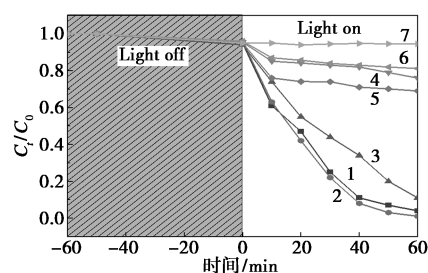
奈奎斯特曲线圆弧的半径越小,对应的电荷转移电阻就越小,相应的催化剂的光电子空穴对有着更高的分离和传输效率。从图 4 中可以看出, $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合半导体的曲率半径小于 BiOCl 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 表明了 BiOCl 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 之间的异质结构有利于载流子的分离和转移,进而提高其光催化活性。

2.2 光催化性能分析

通过全光和可见光下去除 RhB 和 MO 的实验来判断 BiOCl 、 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 催化剂的敏化和催化性能,结果如图 5 所示。



(a) 全光和可见光照射下罗丹明 B 剩余率图



(b) 全光和可见光照射下甲基橙剩余率图

1— BiOCl 全光; 2— $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 全光; 3— $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 全光; 4— BiOCl 可见光; 5— $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 可见光; 6— $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 可见光; 7—空白对照组

图 5 BiOCl 、 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 催化剂的敏化和降解性能

从图 5 可知,3 种催化剂主要对紫外光有响应,但是在可见光下对 RhB、MO 也有去除效果,尤其是对 RhB,在可见光照射 5 min 后,去除率分别为 25%、30% 和 19%,在全光照射 5 min 后,去除率分别达到 88%、95% 和 92%;在可见光照射 MO 60 min 后,去除率分别为 21%、30% 和 18%;在全光照射 MO 60 min 后,去除率分别达到 96%、99% 和 92%。这种现象的出现是催化剂在可见光下发生了光敏化,为了验证此猜想,同时选取了同样浓度、体积的无色苯酚溶液作为对照处理物(催化剂用量 1 g/L,时间为 60 min),在可见光照射下浓度基本没变化,可以考虑 RhB 和 MO 浓度的下降是有敏化现象所致,在全光下,是敏化和催化共同作用。

实验中,无论是可见光照射还是全光照射,要达到相近的去除率,光照 RhB 的时间明显少很多,催化剂用量也少,这是因为 Bi 基催化剂表面带负电荷,而 RhB 和 MO 分别带正电荷和负电荷,因此 Bi 基催化剂对带同种电性的 RhB 敏化作用更强,协助光催化作用也强,其中, $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合催化剂的去除有色染料的效果最好。

2.3 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光催化、光敏化机理分析

为了进一步研究 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合半导体光催化、敏化去除 RhB 或 MO 过程中的活性基团,采用异丙醇 (IPA)、苯醌 (BQ)、草酸铵 (AO) 分别作为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 h^+ 的捕获剂,结果如表 1 所示。

从表 1 中可以看出,不添加捕获剂时, RhB 和 MO 的去除率分别为 95% 和 99%,在捕获 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 后 RhB 去除率下降至 16.86% 和 25.48%,MO 的去除率下降至 20% 和 30%。因此,在 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合半导体去除 RhB 或 MO 的过程中, $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 是反应中的主要活性物种。

表 1 不同捕获剂对 RhB 和 MO 降解过程的影响

捕获剂	捕获的自由基	转化率/%
blank	—	95% (RhB)
		99% (MO)
IPA	·OH	10.86% (RhB)
		20% (MO)
BQ	·O ₂ ⁻	93% (RhB)
		98% (MO)
AO	h ⁺	25.48% (RhB)
		30% (MO)

光生载流子的迁移方向与半导体的能带边缘有关,为了研究所制备的 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 复合半导体的光催化原理,使用 Mulliken 电负性理论估算催化剂的能带位置:

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

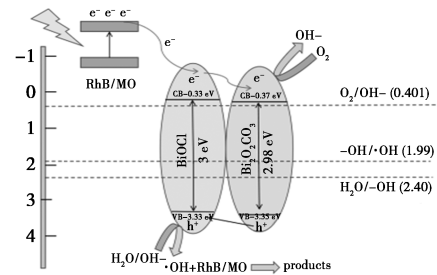
其中: X 为半导体的电负性; E_e 为氢标度中自由电子的能量(约为 4.5 eV); E_g 为带隙能; E_{VB} 为价带顶的能量; E_{CB} 为导带底的能量。由于 BiOCl、Bi₂O₂CO₃ 的电负性分别为 6.33、6.36 eV,结合各自的带隙能计算可得 BiOCl 的 VB 和 CB 边缘位置为 3.33、0.33 eV, Bi₂O₂CO₃ 的 VB 和 CB 边缘位置为 3.35、0.37 eV。

结合捕获剂实验结果,推测 BiOCl 和 Bi₂O₂CO₃ 之间成功构建了 II 型异质结进行光催化过程,如图 6(a)所示。

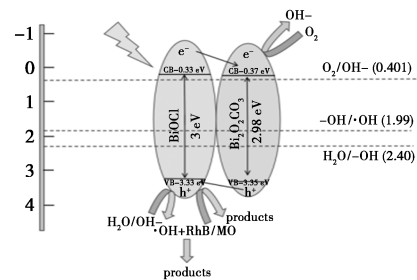
在模拟太阳光的照射下, BiOCl 和 Bi₂O₂CO₃ 光催化剂同时被激发,由于 BiOCl 的导带位置比 Bi₂O₂CO₃ 更负,所以,跃迁到 BiOCl 导带的电子会转移至 Bi₂O₂CO₃ 导带中,积累在 Bi₂O₂CO₃ 导带的电子将迁移至半导体表面与氧气作用产生 OH⁻。同时, Bi₂O₂CO₃ 价带上留下的空穴转移至 BiOCl 价带上,最后, BiOCl 价带中的光激发空穴可以直接分解染料分子,也可以与 H₂O/OH⁻ 发生反应生成 ·OH 自由基进一步降解染料。

光敏化机理如图 6(b)所示。RhB/MO 的光生电子在可见光的照射下被激发到最低未占分子轨道(LUMO)并产生单线态和三线态激发态,由于 RhB/MO 的最低未占分子轨道比 BiOCl 和 Bi₂O₂CO₃ 的价带电势更负,随后激发电子转移至 BiOCl 导带中, BiOCl 导带的电子又转移到 Bi₂O₂CO₃ 导带,同时, Bi₂O₂CO₃ 导带上的电子与分子氧反应生成 OH⁻,最

后, RhB/MO 在 ·OH、h⁺ 的共同作用下降解为 CO₂ 和 H₂O。



(a) 光催化机理图



(b) 光敏化机理图

图 6 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 复合物的光催化、光敏化机理

3 结论

采用简单的水解法一步构建了 II 型 BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 异质结光催化剂,通过 XRD、UV-DRS、FT-IR、XPS、PL 等表征考察了异质结的形成过程、光电性能,并对光催化、光敏化机理进行研究。结果表明:对有色染料 RhB 和 MO, BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 较纯 BiOCl 和 Bi₂O₂CO₃ 表现出优异的去除效果,尤其是对于阳离子型染料 RhB(20 mg/L, 100 mL, 催化剂质量浓度为 0.2 g/L),在光催化和敏化的联合作用下,光照 5 min 后 RhB 去除率可达到 95%。

参考文献

- [1] Wang J, Zhang X, Wu J, *et al.* Preparation of Bi₂S₃/carbon quantum dot hybrid materials with enhanced photocatalytic properties under ultraviolet-, visible- and near infrared-irradiation [J]. *Nanoscale*, 2017, (41): 15873-15882.
- [2] Lin M, Li F, Wang Y, *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants by modified graphite phase carbonitride [J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2019, 39(2): 1-9.
- [3] Usubharatana P, Mcmartin D, Veawab A, *et al.* Photocatalytic process for CO₂ emission reduction from industrial flue gas streams [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(8): 2558-2568.
- [4] Xie K, Hao W, Xu K, *et al.* Boosting the sonophotocatalytic perform-

- ance of BiOCl by Eu doping: DFT and an experimental study [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 99: 106543.
- [5] Huang Y, He L, Huang P, *et al.* Preparation of rose-like Bi₂O₂CO₃ photocatalyst with enhanced performance for photocatalytic degradation of mineral flotation wastewater [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 158(2): 111670.
- [6] Zheng Y, Wang Y, Zhang Y, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of xanthate over carbon quantum dots embedded on BiOI nanosheets under visible light [J]. *Optical Materials*, 2024, 148: 114890.
- [7] Pancielejko A, Łuczak J, Lisowski W, *et al.* Ionic liquid as morphology-directing agent of two-dimensional Bi₂WO₆: New insight into photocatalytic and antibacterial activity [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 599: 153971.
- [8] Yuan W, Liu Y, Liu C, *et al.* Construction of oxygen-doped g-C₃N₄/BiOCl (S-scheme) heterojunction: Efficient degradation of tetracycline in wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113354.
- [9] Wang Y, Wang H, Guo L, *et al.* Boosting the photocatalytic CO₂ reduction reaction over BiOCl nanosheet via Cu modification [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 648: 889–897.
- [10] Chen D. Aggregation-resistant BiOCl hierarchical microspheres modified with graphene oxide and their highly efficient visible-light-driven photocatalytic performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 326–334.
- [11] Tahmasebi N, Khalili E, Jahanjan I, *et al.* The effect of polyvinylpyrrolidone (PVP) on the growth of (110) crystal facet of BiOCl for enhanced photodegradation of RhB under LED [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 156: 111158.
- [12] Chen Y, Zhu D, Xue S, *et al.* Construction of S-scheme BiOCl/layered bimetallic oxide heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 653: 159337.
- [13] Dong Y, Pang S, Zhang F, *et al.* A novel lateral epitaxial Bi₂O₃@BiOCl heterostructure for photocatalytic antibiotic degradation in an internal circulation fluidized bed reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 478: 147540.
- [14] Jiang S. In situ synthesis of hierarchical flower-like Bi₂S₃/BiOCl composite with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 290: 313–319.
- [15] Lu Y, Song J, Li W, *et al.* Preparation of BiOCl/Bi₂S₃ composites by simple ion exchange method for efficient photocatalytic reduction of Cr⁶⁺ [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 145000.
- [16] Zhang X, Yang C, Su J, *et al.* Tightly and abundantly contacted Z-scheme heterojunction of Bi-modified TiO₂/BiOCl: In-situ construction and boosting visible-light-driven purification of liquor brewing wastewater [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 997: 174910.
- [17] Liao H, Zhong J, Li J, *et al.* Photocatalytic properties of flower-like BiOBr/BiOCl heterojunctions in-situ constructed by a reactable ionic liquid [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 134: 109063.
- [18] 孙潇. 低维 BiOCl 晶面调控及其与 Bi₂O₂CO₃ 复合对光催化性能的影响 [D]. 合肥: 安徽大学, 2019.
- [19] Xie J, Guo N, Liu A, *et al.* Simple solid-state synthesis of BiOCl/Bi₂O₂CO₃ heterojunction and its excellent photocatalytic degradation of RhB [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 377–385.
- [20] Zhang X, Guo T, Wang X, *et al.* Facile composition-controlled preparation and photocatalytic application of BiOCl/Bi₂O₂CO₃ nanosheets [M]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150: 486–495.
- [21] Hai S, Li Z, Xie W, *et al.* Enhanced photosensitization process induced by the p-n junction of Bi₂O₂CO₃/BiOCl heterojunctions on the degradation of rhodamine B [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 303: 360–366.
- [22] Lan Y, Li Z, Xie W, *et al.* In situ fabrication of I-doped Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄ heterojunctions for enhanced photodegradation activity under visible light [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 12162.
- [23] Cao J, Li X, Lin H, *et al.* In situ preparation of novel p-n junction photocatalyst BiOI/Bi₂O₂CO₃ with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239–240: 316–324.
- [24] Liu C, Chai B, *et al.* Facile ion-exchange synthesis of BiOI/Bi₂O₂CO₃ heterostructure for efficient photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26: 2296–2304.
- [25] Zhang Y, Li D, Zhang Y, *et al.* Graphene-wrapped Bi₂O₂CO₃ core-shell structures with enhanced quantum efficiency profit from an ultrafast electron transfer process [J]. *Mater. Chem. A*, 2014, 2: 8273–8280.
- [26] Lee W, Narayan M, Lee J, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene composite structures for energy and catalytic applications [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(52): 6818–6830.
- [27] Daupor H, Wongnawa S. Urchinlike Ag/AgCl photocatalyst: Synthesis, characterization, and activity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 473: 59–69. ■